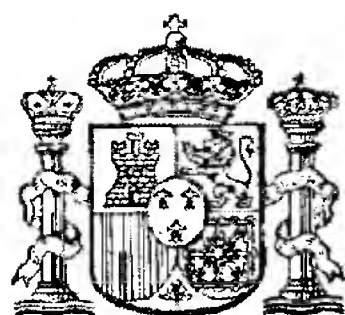


See corresponding English language U.S. 6,357,868



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 220 286**

(51) Int. Cl.⁷: **B44C 1/17**

B41M 3/12

B41M 5/025

B41J 2/175

B41M 1/34

C09D 11/00

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **00108314 .6**

(86) Fecha de presentación: **15.04.2000**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1052114**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **15.11.2000**

(54) Título: **Método para decorar materiales sólidos.**

(30) Prioridad: **12.05.1999 DE 199 21 925**

(73) Titular/es: **FERRO GmbH**
Gutleutstrasse 215
60327 Frankfurt, DE

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2004

(72) Inventor/es: **Pfaff, Peter y**
Ragnetti, Maurizio

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2004

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 220 286 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para decorar materiales sólidos.

La presente invención se refiere a un método para decorar superficies sólidas, especialmente materiales horneables decorativos, por impresión directa o indirecta, mediante el uso de una pasta colorante que lleva un pigmento y un medio termoplástico (pasta colorante termoplástica), consistente en imprimir la pasta colorante sobre el material que se decora o sobre un material de transferencia, aplicando la tecnología de chorro de tinta. El método está especialmente pensado para la decoración de superficies de vidrio, porcelana, esmalte y otras superficies cerámicas.

La elaboración de motivos decorativos por impresión directa o indirecta de un objeto, por ejemplo de papel, metal, plástico, vidrio, porcelana, esmalte u otros materiales cerámicos, mediante el uso de pastas colorantes pigmentadas es de por sí conocida. Cuando se trata de decorar materiales horneables como vidrio, porcelana y otros artículos cocidos, de primera cocción o sin cocer, la aplicación del motivo decorativo sobre la superficie va seguida de una cocción entre 500 y 1400°C, para vitrificar la decoración y, dado el caso, también un artículo sin cocer o parcialmente cocido. Aunque la tecnología de chorro de tinta es un proceso de impresión digital que ha tenido amplia aceptación en las impresoras de oficina corrientes y también en la industria gráfica, hasta la fecha no se había podido aplicar con éxito para la decoración de materiales cerámicos.

En el proceso de chorro de tinta se transfieren gotitas de colorante o de tinta, por puntos, sobre el material que se imprime, todo ello regulado por un registro digital de datos. En dicho proceso, las gotas pueden generarse continua o discontinuamente. En "American Inkmaker" (Fabricantes de tintas americanas) / junio de 1997, páginas 36-39, David H. Fishman da una visión general sobre la tecnología de chorro de tinta. En los procesos de impresión con chorro de tinta se emplean disoluciones de colorantes orgánicos, muy poco viscosas, como tintas de imprimir. Son habituales las tintas de impresión a chorro con viscosidad comprendida en el intervalo de 1 hasta 10 mPa · s. Estas tintas también pueden contener una pequeña proporción de pigmentos, sobre todo de micropigmentos, aunque entonces resulta difícil conseguir la baja viscosidad que se requiere. El uso de pigmentos inorgánicos y concretamente de tintas con elevado contenido de pigmentos inorgánicos provoca averías en la impresora de chorro de tinta, debido a la facilidad con que sedimentan estos pigmentos tan densos. También es conocido el uso de barritas de colores de cera ("chorro de tinta sólido"). Dichas barritas de colores de cera contienen igualmente, como componentes colorantes, sustancias orgánicas disueltas o pigmentos, cuya densidad es similar a la densidad de la cera circundante, o sea pigmentos orgánicos en general, como el negro de humo, con lo cual se evita en gran medida una sedimentación de los pigmentos y, por tanto, una avería de la impresora de chorro de tinta.

Por la patente WO 97/42040 se conocen calcomanías cuya capa decorativa se aplica mediante una impresora de chorro de tinta. Para ello se pueden utilizar impresoras mono o multicolor. Además de los habituales sistemas colorantes acuosos, en dicho proceso también se utilizan las denominadas "tintas sólidas",

es decir, sistemas de colorantes o pigmentos dispersos en un medio céreo. En este documento no se indica si se trata de pigmentos orgánicos o inorgánicos. Tampoco indica si las calcomanías se transfieren sobre artículos cerámicos y si después la decoración se puede hornear para vitrificarla. Esto, más el hecho de que, según los conocimientos del autor de dicha patente, las "tintas sólidas" disponibles en el mercado no llevan esencialmente ningún pigmento inorgánico, es un indicio de que los pigmentos según la patente WO 97/42040 son básicamente de tipo orgánico y no inorgánico.

Los intentos de aplicar colorantes cerámicos mediante el proceso de chorro de tinta y de aprovechar por tanto este método para decorar artículos cerámicos, como los de vidrio, esmalte y porcelana, han fracasado siempre debido a la gran tendencia a sedimentar que tienen los colorantes en polvo de tamaño grueso y alto peso específico. Los colorantes que se aplican sobre vitrificado y los colorantes vidriados tienen un peso específico comprendido entre 3,5 y 6,0 Kg/l, mientras que la finura media de estos productos está comprendida entre 3 y 5 µm. Estos productos sedimentan en pocos segundos, parcialmente en más del 50%, a partir de suspensiones acuosas o alcohólicas cuya viscosidad es habitual en la aplicación por chorro de tinta. Dichas suspensiones producirían rápidamente un atasco de las boquillas y de todo el aparato de impresión por chorro de tinta. Las pastas colorantes fluidas, de viscosidad sustancialmente mayor, por ejemplo 5000 mPa · s, tal como se emplean en serigrafía para decorar vidrio, también tienden a separarse y, tras 15 minutos en reposo, hay que volver a agitarlas.

El objeto de la presente invención es ofrecer un método que permita aplicar mediante la tecnología de chorro de tinta pastas colorantes con gran contenido de pigmentos inorgánicos y/o colorantes cerámicos decorativos. Otro objeto se refiere a la decoración de materiales horneables, tales como vidrio, esmalte, porcelana y otros materiales cerámicos, mediante el uso de colorantes cerámicos decorativos aplicados con el proceso de chorro de tinta, por impresión tanto directa como indirecta sobre el material decorado. Otro objeto consiste en imprimir con chorro de tinta pastas colorantes con un contenido mayor del 50% en peso de materiales inorgánicos, sobre todo de pigmentos inorgánicos y pasta de vidrio. Este y otros problemas planteados en la descripción se resuelven mediante el método de la presente invención.

Por la patente US 5538550 se conoce un método para imprimir tintas pigmentadas, sólidas a temperatura ambiente, con un contenido máximo de pigmentos del 20% en peso.

Se ha encontrado un método para decorar materiales sólidos, sobre todo decorables al horno, que comprende la aplicación de una capa decorativa, basada en una pasta colorante que contiene un pigmento y un medio termoplástico (pasta colorante termoplástica), sobre una superficie del material que se decora, mediante impresión directa o indirecta de la pasta colorante con tecnología de chorro de tinta, el cual se caracteriza porque la pasta colorante, con un contenido mínimo del 30% en peso de sólidos inorgánicos de la gama de los pigmentos, fritas y otros componentes vitrificantes, se aplica sobre la superficie del material decorado o sobre un material de transferencia, mediante un cabezal grabador de chorro de tinta, ca-

lentado, cuya temperatura se mantiene por encima del punto de fusión de la pasta colorante. Las reivindicaciones secundarias se refieren a formas de ejecución preferidas y a los métodos pensados para decorar materiales hornecables.

Sorprendentemente, las pastas colorantes termoplásticas en estado fundido, tal como se usan para decorar recipientes de vidrio, es decir, con un contenido muy elevado de sólidos inorgánicos, como es el caso de los colorantes vidriados, no presentan casi ningún sedimento. Al desconectar la calefacción del cabezal grabador de chorro de tinta y/o del alimentador del dispositivo de impresión del chorro de tinta, la pasta colorante termoplástica se solidifica enseguida y, por tanto, no se produce ninguna sedimentación, aunque el tiempo de parada sea largo.

El medio termoplástico presenta en general un punto de fusión comprendido en el intervalo de 30 a 100°C, preferentemente de 40 a 80°C y sobre todo de 45 a 60°C. No era de prever que las pastas colorantes termoplásticas con un contenido de materiales sólidos inorgánicos superior al 30% en peso se pudieran imprimir sin problemas mediante la tecnología del chorro de tinta. Los colorantes termoplásticos empleados para decorar artículos cerámicos contienen preferentemente más del 50% en peso de sólidos inorgánicos. Los colorantes para usar bajo el vitrificado contienen por conveniencia colorante en polvo, es decir, mezclas de uno o más pigmentos inorgánicos y una pasta de vidrio en una cantidad del 65 al 75% en peso, los colorantes de esmalte, loza y porcelana en una cantidad comprendida entre 70 y 80% en peso y los colorantes de vidrio en una cantidad comprendida entre 80 y 90% en peso.

Las pastas colorantes termoplásticas utilizadas en la presente invención - se mantiene esta denominación aunque las pastas colorantes solo llegan al estado pastoso o fluido, una vez fundidas - pueden contener uno o varios pigmentos inorgánicos de cualquier estructura y composición química. Para las aplicaciones cerámicas se recurre a pigmentos que sean básicamente estables en las condiciones de cocción. Además de los pigmentos, las pastas colorantes termoplásticas también pueden llevar fritas o una combinación de materiales que, en las condiciones de cocción, se funden formando un vidrio. En el caso de los componentes vitrificantes se trata de materiales conocidos de las composiciones de los esmaltes, sobre todo de los transparentes. En la decoración cerámica, la pasta colorante termoplástica suele contener junto al medio termoplástico un pigmento cerámico decorativo, entendiendo el especialista como tal una mezcla finamente pulverizada de silicatos vítreos (fundentes) y pigmentos térmicamente estables. La fabricación de colorantes decorativos comprende en general una molienda conjunta de una mezcla del o de los pigmentos y del o de los componentes del fundente vítreo.

El medio termoplástico de la pasta colorante puede llevar uno o varios compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos. Compuestos monoméricos, o dado el caso oligoméricos, especialmente adecuados, que suelen formar la parte principal del medio termoplástico, son las parafinas, los alcoholes grasos, los ácidos grasos, los ésteres de ácidos grasos y las amidas de ácidos grasos. Estos compuestos contienen en general, como mínimo, un radical alifático de al menos 10 átomos de C, preferentemente 12 hasta 30 átomos de C. Se prefieren sobre todo los alcoholes

grasos de 12 a 18 átomos de C. Como alternativa o complemento a los tipos de materiales anteriormente mencionados, el medio termoplástico puede llevar uno o varios compuestos poliméricos o copoliméricos de la serie de las poliolefinas, polioxialquilenos, poliamidas, poliésteres, resinas de acrilato y metacrilato, resinas naturales y derivados de celulosa. Según otra alternativa, el medio termoplástico contiene una combinación de uno o varios compuestos alifáticos con uno o varios compuestos poliméricos. Según una forma de ejecución especialmente preferida, el medio termoplástico lleva como principal componente uno o más compuestos de la serie de los alcoholes grasos, parafinas, grasas endurecidas o polioxietilenos con un peso molecular de al menos 10.000, y como componente secundario uno o más compuestos de la serie de las resinas de colofonia modificadas, resinas de metacrilato y derivados de celulosa de tipo metilado, etilado o carboximetilado.

Encima de la decoración impresa con el método de chorro de tinta sobre la superficie decorada o sobre un material de transferencia apropiado se puede aplicar adicionalmente una capa de acabado de un material vitrificante, el cual también puede aplicarse por chorro de tinta u otro método habitual de producir capas de acabado. Al elaborar decorados cerámicos es muy conveniente dar una capa de acabado, cuando haya que proteger la decoración contra agentes externos.

Como ya se ha constatado, también es posible el empleo de la presente invención para la impresión indirecta mediante un material de transferencia como soporte de la decoración. La capa decorativa, aplicada sobre un material de transferencia dotado en general de una capa separadora, o una combinación de capa decorativa y capa de acabado, así como una capa de un film orgánico, normalmente aplicada por encima, puede transferirse a la superficie del material decorado mediante calcomanía, usualmente en húmedo, por liberación de la imagen en caliente (heat release) o mediante un proceso corriente de reporte, por ejemplo mediante tampografía.

Para la impresión de la pasta colorante termoplástica son adecuadas las impresoras normales de chorro de tinta, con un dispositivo para calentar el cabezal. Por conveniencia, el cabezal grabador de chorro de tinta va conectado a un alimentador, igualmente calentado. Para excluir problemas de sedimentación, es ventajoso conectar el cabezal grabador con el alimentador, de tal manera que la pasta colorante fundida se pueda recircular entre ambos. Por lo tanto, un dispositivo preferido para imprimir mediante chorro de tinta las pastas colorantes termoplásticas de gran contenido en sólidos inorgánicos comprende un cabezal de impresión de chorro de tinta, un recipiente de colorante y una bomba neumática, los cuales están conectados entre sí en circuito cerrado y sometidos a presión, p.ej. de 1 hasta 5 bar, durante su funcionamiento. El cabezal grabador suele incluir un espacio hueco de forma cúbica (célula de inyección). En el lado inferior del cabezal grabador hay una o varias perforaciones que forman las boquillas de impulsión. Las boquillas se cierran o abren desde el interior mediante unos topes de goma accionados electromecánicamente (la unidad electromecánica). Desde un recipiente de reserva, la pasta colorante se bombea lateralmente al cabezal y por otro orificio refluye al depósito de colorante.

La figura representa un corte transversal de una célula de inyección 1, en la cual los topes de válvu-

la 5 aparecen en posición cerrada. El verdadero cabezal grabador del dispositivo de impresión mediante chorro de tinta está formado por varias células de inyección empaquetadas. La célula comprende un cuerpo básico 2, una boquilla 3 situada en la base con la abertura 4, el tope de válvula 5 y una unidad piezoeléctrica 6 que facilita el movimiento de vaivén del tope. La cámara 7 de la célula de inyección está conectada a través de un canal 9 con un recinto 8, para alimentar de pasta colorante una o varias células de inyección. La pared lateral 10 del cuerpo básico 2 tiene un tubuladura 11 para la entrada de la pasta colorante y otra tubuladura 12 para su salida. La tubuladura 11 va conectada a una bomba, no representada; la tubuladura 12 a un alimentador, tampoco representado, que normalmente es un depósito de reserva. Completando el circuito, la bomba y el alimentador están unidos entre sí mediante una tubería no representada. Para fundir la pasta colorante en la célula de inyección, el cuerpo básico 2 está unido a un calefactor 13, de modo que en la cámara 7 y en el recinto 8, la pasta colorante se halla en un estado entre pastoso y líquido. El alimentador también lleva por conveniencia un calefactor.

Por conveniencia, el objeto que se imprime se coloca sobre una mesa X-Y, debajo del cabezal grabador. Una unidad de regulación controla la apertura y el cierre de las boquillas, así como el movimiento de la mesa con el objeto que se está imprimiendo. Éste se halla aproximadamente a 1 cm de las aberturas del cabezal de chorro de tinta y la pasta colorante sale en forma de gotas, se deposita de manera exacta sobre el punto deseado del objeto y allí se solidifica. También puede mantenerse el objeto fijo y hacer que se mueva el cabezal de chorro de tinta.

Después de imprimir, directa o indirectamente, un material decorable al horno, la impresión o la transferencia del motivo desde un soporte al objeto va seguida de una cocción, efectuada del modo conocido. En la decoración de objetos de vidrio, la temperatura de cocción suele ser de 500 a 600°C. Una decoración sobre el vidriado suele hornearse a una temperatura comprendida entre 700 y 900°C y una decoración bajo el vidriado a una temperatura mayor de 1100°C.

La principal ventaja de la presente invención reside en que el método de impresión por chorro de tinta también puede utilizarse con los colorantes que llevan una cantidad elevada de componentes inorgánicos. Gracias a ello, la tecnología del chorro de tinta también es aplicable para elaborar decoraciones cerámicas. La presente invención se aclara mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Para imprimir se utilizó un equipo constituido por un cabezal de impresión con chorro de tinta, un recipiente de colorante, una bomba neumática, una mesa X-Y y una unidad de regulación. El cabezal de impresión, el recipiente de colorante y la bomba neumática

estaban conectados entre sí según la forma representada, para permitir la recirculación de la pasta colorante fundida. El recipiente de colorante se puso a una presión de 0,4 MPa con aire comprimido. El cabezal tenía ocho orificios en línea y comprendía por tanto ocho elementos piezoeléctricos. Tanto el cabezal de impresión como el recipiente de colorante estaban provistos de un calefactor.

El medio utilizado en los ejemplos estaba formado por 85% en peso de alcohol cetílico, 6% en peso de etilcelulosa (Ethocel 20 cP, de Dow Chemical) y 9% en peso de una resina de colofonia modificada (Stybelite Ester 5, de Herkules Powder). Este medio termoplástico solidifica a 52°C.

Pastas colorantes: los colorantes de vidrio se empastaron con dicho medio en la relación 85% en peso de colorante en polvo y 15% en peso del medio. Los colorantes de esmalte, loza y porcelana se empastaron con dicho medio en la relación de 75 hasta 85% en peso de colorante en polvo sobre 20 a 25% en peso del medio. Los colorantes para aplicar bajo vidriado empastaron con este medio en la proporción de 70% en peso de colorante en polvo y 30% en peso del medio.

Como original de impresión se utilizó una fotografía en blanco y negro, que se digitalizó con modulación de frecuencia mediante un programa de ordenador, para obtener patrones de serigrafía. Este archivo "bitmap" (de puntos) sirvió para regular el cabezal grabador de chorro de tinta y la mesa X-Y. La pasta colorante se solidificó enseguida, al entrar en contacto con la superficie, y quedó seca al tacto. La impresión se efectuó por líneas.

Las pastas colorantes sólidas a temperatura ambiente se emplearon con el dispositivo de impresión por chorro de tinta anteriormente descrito, para la decoración directa de vidrio, esmalte, loza y porcelana. Los objetos impresos se hornearon a una temperatura adecuada al material, logrando unos buenos resultados de impresión.

El equipo de impresión estaba diseñado para un solo color. Repitiendo cuatro veces la impresión con cuatro colores distintos - azul, púrpura, amarillo y negro - se obtuvo una impresión tetracromática. Como original de impresión se utilizó una fotografía, con la cual se elaboraron extractos de color mediante el proceso de selección cromática CerDeChrom® (Cerdec AG y Color Solutions Inc.), asistido por ordenador. Estos cuatro "bitmaps" sirvieron para regular la aplicación del colorante.

Para la impresión indirecta se prepararon calcomanías: un cartón ligero recubierto por una cara con una capa soluble en agua se imprimió con el dispositivo de chorro de tinta y con las pastas colorantes termoplásticas antes descritas. La impresión se aplicó del modo usual y el motivo se transfirió sin problemas sobre el objeto decorado y luego se horneó. Con este procedimiento de impresión indirecta también se lograron buenos resultados.

REIVINDICACIONES

1. Método para decorar materiales sólidos, especialmente materiales decorables al horno, el cual consiste en aplicar una capa decorativa, basada en una pasta colorante que lleva un pigmento y un medio termoplástico (pasta termoplástica), sobre una superficie del material decorado, mediante impresión directa o indirecta de la pasta colorante, empleando la tecnología de chorro de tinta,

caracterizado porque la pasta colorante, que contiene, como mínimo, 30% en peso de sólidos inorgánicos de la gama de los pigmentos, fritas y otros componentes vitrificantes, se aplica sobre la superficie del material que se decora, o sobre un material de transferencia, con un cabezal grabador de chorro de tinta, calentado, cuya temperatura se mantiene por encima del punto de fusión de la pasta colorante.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplea una pasta colorante cuyo medio termoplástico funde en el intervalo de 30 hasta 100°C, sobre todo de 45 a 60°C.

3. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque se imprime una pasta colorante con un contenido superior al 50% en peso de sólidos, especialmente de colorantes decorativos cerámicos.

4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se emplea una pasta colorante cuyo medio termoplástico está escogido entre (i) uno o varios compuestos de la serie de las parafinas, alcoholes grasos, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y amidas de ácidos grasos o (ii) uno o varios compuestos poliméricos o copoliméricos de la serie de las poliolefinas, polioxialquilenos, poliamidas, poliésteres, resinas de acrilato y metacrilato, resinas naturales y derivados de celulosa o (iii) uno o varios compuestos de las series (i) y (ii).

5. Método según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el medio termoplástico contiene como principal componente uno o más compuestos de la serie de los alcoholes grasos, parafinas, grasas endurecidas o polioxietilenos con un peso molecular de al menos 10.000, y como componente secundario uno o más compuestos de la serie de las resinas de colofonia modificadas, resinas de metacrilato y derivados de celulosa de tipo metilado, etilado o carboximetilado.

6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se usa una pasta colorante que lleva 10 hasta 40% en peso de medio termoplástico y 90 hasta 60% en peso de sólidos inorgánicos de la

gama de los pigmentos, fritas y fundentes, especialmente de colorantes decorativos.

7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la capa decorativa aplicada sobre un material de transferencia, que también puede llevar una capa de acabado, se transfiere sobre la superficie del material decorado mediante calcomanía (en húmedo), por liberación de la imagen en caliente (heat release) o mediante un proceso de reporte.

8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la pasta colorante se bombea en círculo, entre el cabezal grabador de chorro de tinta y un alimentador calentado, en conexión con aquél, a una temperatura superior al punto de fusión del medio, a fin de evitar una sedimentación.

9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque un cabezal grabador de chorro de tinta, calentado y dotado de 8 a 24 aberturas de boquilla regulables por separado, y un alimentador de la pasta colorante se disponen estacionariamente, mientras que la superficie que se imprime se dispone de manera transportable en dirección X y/o Y, y la decoración se forma mediante la apertura y cierre de las boquillas, controlado por ordenador, y el movimiento en dirección X y/o Y de la superficie que se imprime.

10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque la superficie de un material decorable al horno se imprime, directa o indirectamente, con una pasta colorante termoplástica, que lleva como mínimo un colorante decorativo cerámico, y la capa decorativa se hornea a una temperatura comprendida en el intervalo de 500 hasta 1400°C.

11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque se decora la superficie de objetos de vidrio, porcelana, cerámica, esmalte y metal.

12. Método según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado** porque sobre la capa decorativa de pasta colorante termoplástica se aplica una capa de acabado, la cual contiene un material que forma una capa vitrificada durante la cocción.

13. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque la pasta colorante se aplica sobre la superficie del material para decorar o sobre un material de transferencia, utilizando un cabezal grabador de chorro de tinta, calentado, un alimentador unido con el cabezal y un dispositivo para recircular el colorante fundido entre el cabezal y el alimentador con la bomba.

